

PCT/JP00/01567
099 91 46 53 25.04.00

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 09 MAY 2000	
WIPO	PCT

JP00/01567

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1999年 3月19日

出願番号
Application Number:

平成11年特許願第074939号

出願人
Applicant(s):

日本化薬株式会社

(4)

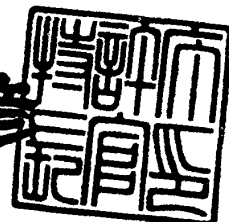
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 3月17日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特2000-3017493

【書類名】 特許願

【整理番号】 NKS1749

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F299/06

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都北区志茂 3-33-5 プラザ赤羽 203

 【氏名】 森 哲

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県取手市井野台 4-6-32

 【氏名】 横島 実

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都北区志茂 3-33-5 プラザ赤羽 201

 【氏名】 清柳 典子

【特許出願人】

 【識別番号】 000004086

 【氏名又は名称】 日本化薬株式会社

 【代表者】 中村 輝夫

 【電話番号】 03-3237-5234

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 010319

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】明細書

【発明の名称】ウレタンオリゴマー、その樹脂組成物、その硬化物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】ポリオール化合物（a）と分子中に少なくとも 2 個の酸無水物基を有する多塩基酸無水物（b）とポリイソシアネート化合物（c）とエチレン性不飽和基含有ポリヒドロキシ化合物（d）を反応させて得られるウレタンオリゴマー（A）またはその塩。

【請求項 2】分子中に少なくとも 2 個の無水物基を有する多塩基酸無水物（b）の酸価が 200～1500 mg KOH/g である請求項 1 記載のウレタンオリゴマー（A）またはその塩。

【請求項 3】重量平均分子量が、1,000～100,000 である請求項 1 または 2 記載のウレタンオリゴマー（A）またはその塩。

【請求項 4】酸価が 1～200 mg KOH/g である請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載のウレタンオリゴマー（A）またはその塩。

【請求項 5】請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載のウレタンオリゴマー（A）またはその塩と反応性希釈剤（C）を含有する樹脂組成物。

【請求項 6】光重合開始剤（D）を含有する請求項 5 に記載の樹脂組成物。

【請求項 7】請求項 6 に記載の樹脂組成物の硬化物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は活性エネルギー線で硬化する水溶性樹脂及び樹脂組成物、その硬化物に関し、コーティング剤、印刷インキ、フォトレジスト、接着剤並びに製版材等に応用可能である。

【0002】

【従来の技術】

省エネルギーや VOC 対策を達成するため、紫外線等を用いる活性エネルギー線硬化技術は広く応用されている。近年、さらに、水溶化による VOC 対策の要望が高まり、それに適合する水溶性樹脂の開発が望まれている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記問題点を解決したものであり、水溶化が可能な、活性エネルギー線で硬化する樹脂及び樹脂組成物提供するものである。すなわち、本発明の樹脂及び樹脂組成物は、水で希釈した又は分散した樹脂及び樹脂組成物として使用したり、塗工や照射装置の水洗浄を容易にしたり、水又はアルカリ水溶液の現像によるフォトリジストとしての応用が可能となる。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明は、

(1) ポリオール化合物 (a) と分子中に少なくとも2個の無水物基を有する多塩基酸無水物 (b) とポリイソシアネート化合物 (c) とエチレン性不飽和基含有ポリヒドロキシ化合物 (d) を反応させて得られるウレタンオリゴマー (A)

(2) 重量平均分子量が、1,000～100,000である上記(1)記載のウレタンオリゴマー (A)、

(3) 酸価が1～200 mg KOH/gである上記(1)又は(2)記載のウレタンオリゴマー (A)、

(4) 上記(1)ないし(3)記載のウレタンオリゴマー (A) 中のカルボキシル基を塩基性化合物で中和した水溶性ウレタンオリゴマー (B)、

(5) 上記(1)ないし(4)記載のウレタンオリゴマー (A) 及び／又は (B) と反応性希釈剤 (C) を必須成分とする樹脂組成物、

(6) 光重合開始剤 (D) を必須成分とする上記(1)ないし(5)記載の樹脂組成物、

(7) 上記(1)ないし(6)記載の樹脂又は樹脂組成物の硬化物、
に関する。

【0005】

【発明の実施の形態】

本発明のウレタンオリゴマー (A) は、ポリオール化合物 (a) と分子中に少

なくとも2個の無水物基を有する多塩基酸無水物 (b) とポリイソシアネート化合物 (c) を反応させて得られるカルボキシル基含有末端イソシアネートウレタンプレポリマーにエチレン性不飽和基含有ポリヒドロキシ化合物 (d) を反応させて得られる。ウレタンオリゴマー (A) の分子量は、1000~100,000が好ましく、酸価は1~200mg KOH/gが好ましい。ポリオール化合物 (a) としては、例えばアルキルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、アクリルポリオール、ポリブタジエンポリオール、フェノリックポリオール及び／又は難燃ポリオール等が挙げられる。

【0006】

アルキルポリオールとしては、例えば1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,8-オクタンジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジメタノール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等が挙げられる。

【0007】

ポリエステルポリオールとしては、例えば縮合型ポリエステルポリオール、付加重合ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール等が挙げられる。縮合型ポリエステルポリオールとしては、例えばジオール化合物と、アジピン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、セバシン酸等の有機多塩基酸との縮合反応によって得られ、分子量は100~100,000が好ましい。ジオール化合物としては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、3-メチル1,5-ペンタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,4-ヘキサジメタノール、ダイマー酸ジオール、ポリエチレングリコール等が挙げられる。

【0008】

付加重合ポリエステルポリオールとしては、例えばポリカプロラクトンが挙げられ、分子量は100~100,000が好ましい。ポリカーボネートポリオールはポリオールの直接ホスゲン化、ジフェニルカーボネートによるエステル交換法などによって合成され、分子量は100~100,000が好ましい。

【0009】

ポリエーテルポリオールとしては、例えばPEG（ポリエチレングリコール）系、PPG（ポリプロピレングリコール）系、PTG（ポリテトラメチレングリコール）系ポリオール等が挙げられる。PEG系ポリオールは、活性水素を有する化合物を反応開始剤として、エチレンオキサイドを付加重合させたもので、分子量は100～100,000が好ましい。PPG系ポリオールは、活性水素を有する化合物を反応開始剤として、プロピレンオキサイドを付加重合させたもので、分子量は100～100,000が好ましい。PTG系ポリオールは、テトラヒドロフランのカチオン重合によって合成され、分子量は100～100,000が好ましい。

【0010】

上記ポリエーテルポリオール以外のポリエーテルポリオールとしては、ビスフェノールAのエチレンキサイド付加物又はプロピレンオキサイド付加物等が挙げられ、分子量は100～100,000が好ましい。

【0011】

その他のポリオールとして、ヒドロキシル基含有（メタ）アクリル酸エステルとそれ以外の（メタ）アクリル酸エステルの共重合物である（メタ）アクリルポリオール、ブタジエンの共重合物で末端にヒドロキシル基を有するホモ又はコポリマーである、ポリブタジエンポリオール、分子内にフェノール分子を含有するフェノーリックポリオール、エポキシポリオール、リン原子、ハロゲン原子等を含有する難燃ポリオール等が挙げられ、分子量は100～100,000が好ましい。これらポリオール化合物は、単独又は2種以上を混合して使用することができる。

【0012】

多塩基酸無水物（b）としては、1分子中に酸無水物基を少なくとも2つ有する化合物が好ましく、1分子中に酸無水物基を2つ有する化合物が実用的である。また、酸価が200～1500mg KOH/gが好ましく、500～1300mg KOH/gがより好ましい。このような酸無水物としてはカルボン酸無水物、例えば無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ピフ

エニルテトラカルボン酸二無水物、ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、ジフェニルスルフォンテトラカルボン酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物、エチレングリコールビス（アンヒドロトリメリテート）等が挙げられ、単独又は2種以上を混合して使用することができる。

【0013】

ポリイソシアネート化合物（c）としては、2，4-及び／又は2，6-トリレンジイソシアネート、4，4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、ポリメリックMDI、1，5-ナフチレンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、1，6-ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート（XDI）、水添XDI、水添MDI、リジンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、トリス（イソシアネートフェニル）チオフォスフェート等が挙げられる。これらポリイソシアネート化合物は、単独又は2種以上を混合して使用することができる。

【0014】

エチレン性不飽和基含有ポリヒドロキシ化合物（d）としては、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、グリシドールジ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、グリセロールジアクリレート等のアクリレート基含有ポリヒドロキシ化合物が挙げられ、単独又は2種以上を混合して使用することができる。

【0015】

本発明のウレタンオリゴマー（A）は、例えば以下の様にして調製することができる。まず、ポリオール化合物（a）と多塩基酸無水物（b）を反応させ、カルボキシル基を少なくとも2つ含有末端アルコール化合物を調製し、次いでポリイソシアネート化合物（c）を反応させて得られるカルボキシル基含有末端イソシアネートウレタンプレポリマーにエチレン性不飽和基含有ポリヒドロキシ化合物（d）を反応させる。

【0016】

カルボキシル基含有末端アルコール化合物は、ポリオール化合物（a）の水酸基 1 当量に対して、多塩基酸無水物（b）の酸無水物当量は 0.5～0.99 当量反応させるのが好ましい。このエステル化反応は公知の方法で行うことができ、エステル化反応の反応温度は 60～150℃、反応時間は 1～10 時間が好ましい。又、反応触媒としてトリエチルアミン等のアミン化合物を 0.1～5% 添加してもよい。

【0017】

次いで、カルボキシル基含有末端アルコール化合物にポリイソシアネート化合物（c）を反応させプレポリマーを得る。前記カルボキシル基含有末端アルコール化合物の水酸基 1 当量に対して、ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基は 1.1～2.1 当量反応させるのが好ましい。プレポリマー化反応の反応温度は、通常、常温～100℃、好ましくは 50～90℃である。この様にして得られた末端イソシアネートウレタンプレポリマーのイソシアネート基 1 当量に対して、モノヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートの水酸基の 0.9～1.5 当量を反応させるのが好ましく、特に好ましくは 1.0～1.1 当量である。

【0018】

アクリレート化反応の反応温度は、通常、常温～100℃、好ましくは 50～90℃である。この反応中にラジカル重合によるゲル化を防ぐために、通常、50～2000 ppm のハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、p-メトキシフェノール、p-ベンゾキノン等の重合禁止剤を添加するのが好ましい。これら水酸基とイソシアネート基の反応は無触媒で進行するが、例えばトリエチルアミン、ジブチルスズラウレート、ジブチルスズジアセテート等の触媒を添加しても良い。

【0019】

反応時に希釈剤として、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカブラクトン、各種アクリレート類等の反応性希釈剤（C）が使用できる。反応時の希釈剤の使用量は、反応液が攪拌できる粘度になればよく、ウレタンアクリレート 100 重量部に対して 10～50 重量部が好ましい。これら希釈剤は、単独又は 2 種以上を混合して使用することができる。

【0020】

各種アクリレート類は単官能アクリレート類と多官能アクリレート類に大別される。単官能アクリレート類はアクリレート基を1個有する化合物で、例えばフェノキシエチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、フェニルオキシエチルオキシエチル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ステアシル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート、カルピトール（メタ）アクリレート、アクリロイルモルホリン、ノニルフェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、水酸基含有（メタ）アクリレートと多価カルボン酸化合物の酸無水物とを反応させたハーフエステル類があげられる。水酸基含有（メタ）アクリレートとしては、例えば2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、1,4-ブタンジオールモノ（メタ）アクリレート等があげられる。多価カルボン酸化合物の酸無水物としては、例えば無コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸等があげられる、

【0021】

多官能アクリレート類はアクリレート基を2個またはそれ以上有する化合物で、例えばエチレンオキサイド変性ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、プロピレンオキサイド変性ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性ビスフェノールFジ（メタ）アクリレート、1,4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニルジ（メタ）アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、カプルラクトン変性ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ

(メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ) アクリレート、トリメチロールプロパンポリエトキシトリ(メタ) アクリレート、グリセノポリプロポキシトリ(メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールと ϵ -カプロラク톤の反応物のポリ(メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールポリ(メタ) アクリレート、モノ又はポリグリシジル化合物と(メタ) アクリル酸の反応物であるエポキシ(メタ) アクリレート等があげられる。モノ又はポリグリシジル化合物としては、例えばブチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、グリセリンポリグリシジルエーテル、グリセリンポリエトキシグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリエトキシポリグリシジルエーテル等があげられる。

【0022】

このようにして得られたウレタンオリゴマー(A)のカルボキシル基を塩基性化合物で中和して、ウレタンオリゴマー(A)の塩(この塩を「水溶性ウレタンオリゴマー(B)」という)とすることができる。塩基性化合物としては、例えばトリエチルアミン、N, N-ジメチルブチルアミン、トリブチルアミン、トリアリルアミン、N, N-ジメチルアリルアミン、N-メチルジアリルアミン、N, N-ジメチルエタノールアミン、N, N-ジエチルメタノールアミン、N, N-ジブチルエタノールアミン、N, N-ジメチルプロパノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルモルフォリン、N-エチルモルフォリン等の3級アミン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水酸化アルカリ金属、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の炭酸アルカリ金属塩等が挙げられる。これら塩基性化合物は単独又は2種以上を混合して使用することができる。この中和化は、これら塩基性化合物の水溶液を攪拌しながらウレタンオリゴマー(A)に滴下し行うことが好ましい。

【0023】

本発明の樹脂組成物では、ウレタンオリゴマー（Ａ）以外にエポキシ（メタ）アクリレート、ポリエステル（メタ）アクリレート、ポリブタジエン（メタ）アクリレート等を使用することができる。

【0024】

エポキシ（メタ）アクリレートとしては、例えばビスフェノールＡ型エポキシ樹脂（例、油化シェルエポキシ（株）製、エピコート１００１、１００２、１００４、１００６等）、ビスフェノールＦ型樹脂（例、油化シェルエポキシ（株）製、エピコート８０７、ＥＰ－４００１、ＥＰ－４００２、ＥＰ－４００４等）、ビスフェノールＳ型エポキシ樹脂、ビスフェニルグリシジルエーテル（例、油化シェルエポキシ（株）製、ＹＸ－４０００）、フェノールノボラック型エポキシ樹脂（例、日本化薬（株）製、ＥＰＰＮ－２０１、油化シェルエポキシ（株）製、ＥＰ－１５２、ＥＰ－１５４、ダウケミカル（株）製、ＤＥＮ－４３８）、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（例、日本化薬（株）製、ＥＯＣＮ－１０２Ｓ、ＥＯＣＮ－１０２０、ＥＯＣＮ－１０４Ｓ）、トリグリシジルイソシアヌレート（例、日産化学（株）製、ＴＥＰＩＣ）、トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂（例、日本化薬（株）製、ＥＰＰＮ－５０１、ＥＰＰＮ－５０２、ＥＰＰＮ－５０３）、フルオレンエポキシ樹脂（例、新日鐵化学（株）製、カルドエポキシ樹脂、ＥＳＦ－３００）、脂環式エポキシ樹脂（例、ダイセル化学工業（株）製、セロキサイド２０２１Ｐ、セロキサイドＥＨＰＥ）等と（メタ）アクリル酸等との反応物等が挙げられる。

【0025】

ポリエステル（メタ）アクリレートとしては、上記のポリオール化合物（ａ）と同様のポリオール化合物と（メタ）アクリル酸の縮合物が挙げられる。

【0026】

ポリブタジエン（メタ）アクリレートとしては、末端水酸基を有する液状ポリブタジエン化合物と（メタ）アクリル酸の縮合物や、末端水酸基を有する液状ポリブタジエン化合物と上記のポリイソシアネート化合物を反応させ、さらに上記のエチレン性不飽和基含有ポリヒドロキシ化合物（ｄ）と同様のエチレン性不飽和基含有ポリヒドロキシ化合物とを反応させた化合物が挙げられる。

【0027】

光重合開始剤 (D) としては、例えばベンゾフェノン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2-クロロクチキキサントン、イソプロピルチオキサントン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノープロパン-1, 2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-1-ブタノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルスルフィド、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ミヒラーズケトン、ベンジルジメチルケタール、2-エチルアンスラキノン等を挙げることができる。又、光重合促進剤を併用することもできる。光重合促進剤としては、例えば N, N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N, N-ジメチルアミノ安息香酸イソamilエステル等のアミン類があげられる。

【0028】

前記 (A) 及び/又は (B)、(C) の好ましい使用割合は、(A) 及び/又は (B) は 10~70 重量%、(C) は 25~85 重量%、(D) は 0.1~1.5 重量%である。

【0029】

本発明の樹脂組成物には、その性能を阻害しない範囲で、レベリング剤、消泡剤、カップリング剤、可塑剤、離型剤、酸化防止剤、光安定剤、重合禁止剤、ワックス類、染料、顔料、シリカ等のフィラー、非反応性ポリマー (例えば、ポリエステル、ポリウレタン、ポリブタジエン、アクリルポリマー等)、その他等を使用することもできる。

【0030】

本発明の樹脂組成物を製造するには、例えば上記の (A) 及び/又は (B)、(C)、(D) の各成分を、必要に応じその他の成分を均一に混合、又は溶解することにより得られる。

【0031】

本発明の樹脂組成物は、前述のようにコーティング剤、印刷インキ、接着剤並びに製版材等用樹脂組成物として用いることができ、又、マイクロゲルやエマルジョンとしても使用できる。これらは、コンマコート、ドクターブレード、スク

リーン印刷、カーテンフローコート、スプレーコート等の方法により、各種基材（例えば紙、プラスチック、金属、木材等）上に塗布され、活性エネルギー線を照射し硬化させる。活性エネルギー線としては、紫外線、電子線、X線等が挙げられ、紫外線を照射する場合その照射量は $10 \sim 10000 \text{ mJ/cm}^2$ 、電子線を照射する場合その照射量は $0.1 \sim 100 \text{ Mrad}$ が好ましい。

【0032】

【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明が下記実施例に限定されるものではない。例中、部とは重量部を表す。

（ウレタン（メタ）アクリレートAの合成例）

合成例 1

かくはん装置及び冷却管のついた丸底フラスコに、ポリテトラメチレングリコール（水酸基価； 129 mg KOH/g 、分子量；870）1740 g、無水ピロメリット酸（酸価； 1011 mg KOH/g ）218.8 g、トリエチルアミン6 gを仕込み、 85°C で10時間反応し、水酸基価； 57 mg KOH/g 、酸価； 57 mg KOH/g の、カルボキシル基含有末端アルコール化合物を得た。次いで、トリレンジイソシアネート348.4 gを仕込み、イソシアネート基濃度が1.82%になるまで、 85°C で約15時間反応させた。次いで、2-ヒドロキシエチルアクリレート239.2 g、メトキシフェノール1.3 gを仕込み 85°C で約10時間反応させ、イソシアネート濃度が0.3%になったところで反応を終了し、重量平均分子量が約6000（GPC法による）で酸価が 44 mg KOH/g のウレタンオリゴマー（A-1）を得た。

【0033】

合成例 2

合成例1のポリテトラメチレングリコール2160 g、無水ピロメリット酸436.2 g、トリエチルアミン6 g、トリレンジイソシアネート348.4 g、2-ヒドロキシエチルアクリレート239.2 g、メトキシフェノール1.3 gとし、同様の操作で、重量平均分子量が約7500（GPC法による）で酸価が 70 mg KOH/g のウレタンアクリレート（A-2）を得た。

【0034】

合成例 3

合成例 1 で得たウレタンオリゴマー (A-1) 100 g に 6% トリエチルアミン水溶液 150 g を攪拌しながら滴下し、重量平均分子量が約 6200 (GPC 法による) の水溶性ウレタンオリゴマー (B-1) を得た。

【0035】

合成例 4

合成例 2 で得たウレタンオリゴマー (A-2) 100 g に 6% トリエチルアミン水溶液 210 g を攪拌しながら滴下し、重量平均分子量が約 7800 (GPC 法による) の水溶性ウレタンオリゴマー (B-2) を得た。

【0036】

実施例 1~4、比較例 1

表 1 に示す組成にしたがって樹脂組成物を調製し、樹脂組成物の水溶性を評価した。得られた樹脂組成物をガイドを用いて $188\mu\text{m}$ 易接着処理 PET フィルム上の全面に膜厚 $10\mu\text{m}$ で塗布し、 $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ 照射し硬化膜を得た。得られた硬化膜の硬化性、密着性、鉛筆硬度、耐水性を評価した。

【0037】

(1) 硬化性：触指によりべたつきを評価した。

○：べたつきがない

△：少しべたつく

×：ひどくべたつく

【0038】

(2) 密着性：JIS K5400 に準じて、試験片に 1mm のごばん目を 100 ケ作りセロテープによりピーリング試験を行った。ごばん目の剥離状態を観察し、次の基準で評価した。

○： $100/100$ で剥れのないもの。

△： $50/100 \sim 90/100$ 。

×： $0/100 \sim 50/100$ 。

【0039】

(3) 鉛筆硬度 : J I S K 5 4 0 0 に準じて評価を行った。

(4) 耐水性 : 試験片を水に室温で 2 4 期間浸漬し、外観に異常がないか確認した後、セロテープによるピーリング試験を行い、次の基準で評価した。

○ : 塗膜外観に異常がなく、フクレや剥離のないもの。

× : 塗膜にフクレや剥離のあるもの。

【 0 0 4 0 】

(5) 樹脂組成物の水溶性

実施例 1 及び 2 の樹脂組成物 1 0 0 部に 1 % 炭酸ナトリウム水溶液 1 0 0 部を加え攪拌したところ、均一に溶解した。又、実施例 3 及び 4 の樹脂組成物 1 0 0 部に水 1 0 0 部を加え攪拌したところ、均一に溶解した。一方、比較例の樹脂組成物 1 0 0 部に 1 % 炭酸ナトリウム水溶液又は水をそれぞれ 1 0 0 部加え攪拌したところ、溶解せず分離した。

○ : (アルカリ) 水に溶解。

× : (アルカリ) 水に溶解せず。

【 0 0 4 1 】

表 1

比較例	実 施 例			
	1	2	3	4
1				
ウレタンオリゴマー (A-1)	70			
ウレタンオリゴマー (A-2)		70		
ウレタンオリゴマー (B-1)			175	
ウレタンオリゴマー (B-2)				218
KAYARAD UX-6101 * 1)				
70				
KAYARAD PEG400DA * 2)	20		30	15
20				
KAYARAD R-167 * 3)	10			

10

KAYARAD TMPTA	* 4)	15	10
アクリロイルモルホリン		15	5
ダロキュア 1 1 7 3	* 5)	1	1

1

--

(1) 硬化性	○	○	○	○
○				
(2) 密着性	○	○	○	○
○				
(3) 鉛筆硬度	H	H	HB	HB
H				
(4) 耐水性	○	○	○	○
○				
(5) 水溶性	○	○	○	○
×				

【0 0 4 2】

注

* 1 ; ウレタンアクリレート (日本化薬 (株) 製)

* 2 ; ポリエチレングリコールジアクリレート (日本化薬 (株) 製)

* 3 ; 1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテルのジアクリレート
(日本化薬 (株) 製)

* 4 ; トリメチロールプロパントリアクリレート (日本化薬 (株) 製)

* 5 ; 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン
(チバ・スペシヤリティ・ケミカルズ (株) 製)

【0 0 4 3】

実施例 1 ~ 4 及び比較例の結果から明らかなように、本発明の樹脂組成物は、
水希釈可能であり、硬化物性に優れてる。

【 0 0 4 4 】

【発明の効果】

本発明の樹脂組成物は、水希釈可能であり、硬化物性（硬化性、密着性、鉛筆硬度、耐水性）に優れてる。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】水希釈可能であり、硬化物性（硬化性、密着性、耐水性）に優れる樹脂及び樹脂組成物を提供する。

【解決手段】ポリオール化合物（a）、分子中に少なくとも2個の無水物基を有する多塩基酸無水物（b）、ポリイソシアネート化合物（c）、エチレン性不飽和基含有ポリヒドロキシ化合物（d）を反応させて得られるウレタンオリゴマー（A）及び反応性希釈剤（C）を必須成分とする樹脂組成物。

認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第074939号
受付番号	59900253932
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成11年 3月24日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成11年 3月19日
-------	-------------

特平11-074939

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004086]

1. 変更年月日 1990年 8月 9日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区富士見1丁目11番2号

氏 名 日本化薬株式会社



PATENT COOPERATION TREATY

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

SAEKI, Norio
9th Floor, Taka-ai Building
15-2, Nihonbashi 3-chome
Chuo-ku, Tokyo 103-0027
JAPON

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

Date of mailing (day/month/year) 16 May 2000 (16.05.00)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference KJ573022	
International application No. PCT/JP00/01567	International filing date (day/month/year) 15 March 2000 (15.03.00)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 19 March 1999 (19.03.99)
Applicant NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA et al	

1. The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
3. An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
4. The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
19 Marc 1999 (19.03.99)	11/74939	JP	09 May 2000 (09.05.00)
02 Apri 1999 (02.04.99)	11/96195	JP	09 May 2000 (09.05.00)
01 July 1999 (01.07.99)	11/187113	JP	09 May 2000 (09.05.00)
08 Sept 1999 (08.09.99)	11/254830	JP	09 May 2000 (09.05.00)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Carlos Naranjo

Telephone No. (41-22) 338.83.38



PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE
COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL
APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

SAEKI, Norio
9th Floor, Taka-ai Building
15-2, Nihonbashi 3-chome
Chuo-ku, Tokyo 103-0027
JAPON

RECEIVED

00.10.10 S

KJ573022
SAEKI & PARTNERS

Date of mailing (day/month/year) 28 September 2000 (28.09.00)		IMPORTANT NOTICE	
Applicant's or agent's file reference KJ573022			
International application No. PCT/JP00/01567	International filing date (day/month/year) 15 March 2000 (15.03.00)	Priority date (day/month/year) 19 March 1999 (19.03.99)	
Applicant NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA et al			

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:
KR,US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:
CA,CN,EP,JP

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on
28 September 2000 (28.09.00) under No. WO 00/56798

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a **demand for international preliminary examination** must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the **national phase**, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Authorized officer J. Zahra Telephone No. (41-22) 338.83.38
--	---

